

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-240555

(43)Date of publication of application : 25.09.1990

(51)Int.Cl.

G01N 27/327

(21)Application number : 01-059521

(71)Applicant : NOK CORP

(22)Date of filing : 14.03.1989

(72)Inventor : GOTO MASAO  
TAKATSU ICHIRO

## (54) GLUCOSE SENSOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To impart durability as a sensor and to improve sensitivity by using a working electrode constituted by successively forming a ferrocene compd.-contg. photosetting resin film and glucose oxidase-contg. photosetting resin film on an electrode surface.

CONSTITUTION: For example, two pieces of gold wires having 30mm length and 0.2mm diameter are arrayed on a glass plate at intervals of 3mm and are adhered by an epoxy resin onto the glass plate exclusive of 3mm respective end parts thereof which are made to remain. The ferrocene compd.-contg. photosetting resin film is formed on the outer peripheral surface at the end of a piece of the gold wires thereof where the wire is not adhered onto the glass plate. An aq. soln. prepd. from glucose oxidase, photosetting resin and distilled water is applied on this resin film and is irradiated with UV rays after drying. The glucose sensor formed by using the resulted ferrocene-contg., glucose oxidase-immobilized gold electrode as the working electrode the untreated gold wire as the counter electrode, and further, a silver/silver chloride electrode as a reference electrode has an excellent sensitivity as the degree of freedom of the ferrocene compd. is assured. The effluence of the ferrocene compd. is effectively prevented and the durability is enhanced as well.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-240555

⑬ Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)9月25日

G 01 N 27/327

7363-2G

G 01 N 27/30

3 5 3

B

7363-2G

C

7363-2G

J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 グルコースセンサ

⑯ 特 願 平1-59521

⑰ 出 願 平1(1989)3月14日

⑱ 発 明 者 後 藤 正 男 神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌオーケー株式会社内

⑲ 発 明 者 高 津 一 郎 神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌオーケー株式会社内

⑳ 出 願 人 エヌオーケー株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号

㉑ 代 理 人 弁理士 吉田 俊夫

## 明 細 書

る。

### 1 発明の名称

グルコースセンサ

### 2 特許請求の範囲

1. 作用極を一つの電極とするグルコースセンサにおいて、電極面にフェロセン化合物含有光硬化樹脂膜およびグルコースオキシダーゼ含有光硬化樹脂膜を順次形成せしめた作用極が用いられたグルコースセンサ。

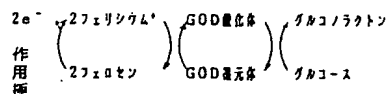
### 3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、グルコースセンサに関する。更に詳しくは、フェロセン化合物を作用極に付着せしめたグルコースセンサに関する。

(従来の技術)

フェロセン化合物を電極面に付着せしめて作用極としたグルコースセンサが、Diabetologia第29巻第817頁(1986)に記載されている。かかるグルコースセンサは、以下の如き原理によって作動す



[GOD: グルコースオキシダーゼ]

即ち、グルコース1分子が酸化されるのに、2電子の作用極への移動が行われるので、これを電流値として検出することができる。この際、フェロセン化合物は、電子メディエータとして作用する。  
〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記方法では、フェロセン化合物の作用極への付着は、単なる吸着法によって行われるので、測定が長時間に及んだりすると、付着フェロセン化合物が測定溶液中へ溶出し、その正確な測定を不可能とさせるような事態に至ることがある。

このような流出を妨げる措置として、フェロセン化合物を何らかの手段で作用極表面に結合させることが考えられるが、その場合には感度の低下

## 特開平2-240555(2)

を免れることができない。即ち、フェロセン化合物は、遊離な状態で存在することが感度の点からは望ましいといえる。

本発明は、フェロセン化合物の測定溶液中への溶出といった事態を避けてセンサとしての耐久性を付与せしめ、かつ感度の点でもすぐれたグルコースセンサを提供することを目的としている。

## 〔課題を解決するための手段〕

かかる目的を達成せしめる本発明のグルコースセンサでは、作用極を一つの電極とするグルコースセンサにおいて、電極面にフェロセン化合物含有光硬化樹脂膜およびグルコースオキシダーゼ含有光硬化樹脂膜を順次形成せしめた作用極が用いられる。

このグルコースセンサでは、作用極以外に、対極あるいは対極と参照極とがいずれも棒状体などの電極として用いられる。作用極材料としては金、チタン、カーボンなどが用いられ、対極材料としては白金、金などが用いられ、また参照極としては、銀/塩化銀電極などが用いられる。

樹脂を添加した水溶液を塗布し、乾燥、光硬化させることにより行われる。

## 〔発明の効果〕

本発明に係るグルコースセンサにあつては、樹脂膜内部におけるフェロセン化合物の自由度が確保されかつフェロセン化合物が作用極表面の近傍に担持されているので、感度の点ですぐれている。しかも、フェロセン化合物含有樹脂膜の上に、更にグルコースオキシダーゼを含有する樹脂膜を形成せしめているので、フェロセン化合物の流出が有効に防止され、センサとしての耐久性も高められている。

## 〔実施例〕

次に、実施例について本発明を説明する。

## 実施例

長さ30mm、直径0.2mmの金線2本を3mm間隔でガラス板上に並べ、それぞれの端部3mmを残してエポキシ樹脂でガラス板上に接着した。

この中の1本の金線のガラス板上に接着されなかった端部の外周面に、次のようにしてフェロセ

フェロセン化合物としては、フェロセン[ビス(シクロペンタジエニル)鉄(II)]、1,1'-ジメチルフェロセン、ビニルフェロセン、フェロセンカルボン酸、ジメチルアミノメチルフェロセンなどが用いられ、好ましくは1,1'-ジメチルフェロセンが用いられる。

フェロセン化合物含有光硬化樹脂膜の形成は、これらのフェロセン化合物をアセトン、メチルエチルケトンなどのその可溶性溶媒0.2mlに約1~10mg、好ましくは約5mg程度添加して溶解させた後、スチルバゾリウム基などを光硬化性基として含有する水溶性光硬化性樹脂約0.01~0.5g、好ましくは約0.1g程度をそこに添加し、このようにして調製された溶液を電極面に塗布、乾燥させ、照射して硬化させることにより行われる。

次で行われるグルコースオキシダーゼ含有光硬化樹脂膜の形成は、フェロセン化合物含有光硬化樹脂膜上に、蒸留水0.4mlに約10~50mg、好ましくは約30mg程度のグルコースオキシダーゼおよび約0.1~1g、好ましくは約0.5g程度の光硬化性

ン化合物含有光硬化樹脂膜を形成させた。即ち、1,1'-ジメチルフェロセン5mgをアセトン0.2mlに溶解し、そこにスチルバゾリウム基含有ポリビニルアルコール系光硬化性樹脂0.1gを添加して調製した溶液を、上記金線端部に塗布し、室温で1時間乾燥させた後、紫外線(波長4000Å)を30秒間照射した。

このようにして形成されたフェロセン化合物含有光硬化樹脂膜上に、グルコースオキシダーゼ30mg、上記光硬化性樹脂0.5gおよび蒸留水0.4mlから調製された水溶液を塗布し、室温で1時間乾燥させた後、紫外線照射を30秒間行った。

このようにして得られた1,1'-ジメチルフェロセン含有、グルコースオキシダーゼ固定化金電極を作用極とし、未処理の金線を対極とし、更に銀/塩化銀電極を参照極とするグルコースセンサについて、ポテンシオスタット、ファンクションジェネレータを用いて、その特性を測定した。

参照極-作用極間の電位差を200mV、また作用極-対極間の電位差を50mVとし、50mMリン酸緩衝液

特開平2-240555(3)

(pH7.0、25℃)中で反応を行った。その結果、グルコース最終濃度100mg/dlに対し、定常値で30nAの電流が検出された。

このような測定を行った後、4℃の空气中に保存し、所定日数経過後測定-保存をくり返し、100mg/dl濃度のグルコースに対する定常値(3回の平均値)を測定し、その耐久性を確認した。

経過日数	定常値(nA)
1	30
7	30
14	29
35	28

#### 比較例

実施例において、1,1'-ジメチルフェロセンの樹脂含有処理の代りに、1,1'-ジメチルフェロセン5mgを0.2mlのアセトンに溶解し、その溶液5μlを滴下した後、グルコースオキシダーゼの固定化が行われた。

このグルコースセンサの応答は、初日20nA(3回の平均)であったが、次第に低下し、14日後には、

全く応答を示さなかった。

代理人

弁理士 吉田 俊夫